



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 30 449 A 1**

②1 Aktenzeichen: 195 30 449.7
②2 Anmeldetag: 18. 8. 95
④3 Offenlegungstag: 20. 2. 97

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 09 B 69/10
C 09 K 11/06
C 08 J 3/20
C 08 L 101/02
C 08 J 11/04
B 29 B 17/02
// C 09B 57/02, 57/00,
3/14, 3/02, 5/42, 5/44,
C 08G 69/26, 69/32,
69/14, 64/16, 64/04,
64/14, 64/02, 64/30,
63/16, 63/18, 63/181,
63/46, 18/32

DE 195 30 449 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Meier, Helmut-Martin, Dipl.-Chem. Dr., 40883
Ratingen, DE; Seng, Florin, Dipl.-Chem. Dr., 51467
Bergisch Gladbach, DE; Becker, Arno, Dipl.-Phys.
Dr., 47803 Krefeld, DE; Kuckert, Eberhard,
Dipl.-Chem. Dr., 51375 Leverkusen, DE; Böcker,
Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 42799 Leichlingen, DE;
Luttermann, Klaus, Dipl.-Phys. Dr., 53819
Neunkirchen, DE

⑤4 Polymere Fluoreszenzmarker

⑤7 Durch Polykondensation oder Polyaddition erhältliche
Polymere, die als ein Comonomer eine im sichtbaren
Spektralbereich bei Wellenlängen von 400 bis 660 nm
fluoreszierende Verbindung enthalten.

DE 195 30 449 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 12. 96 602 068/291

15/29

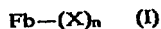
Fluoreszenzmarker bezeichnet werden, um die Trennung von Kunststoffen zu erleichtern. Die Trennung von Kunststoffen sowie ein Verfahren zum Trennen so markierter Kunststoffe, kieren von Kunststoffen sowie ein Verfahren zum Trennen so markierter Kunststoffe, für das Recycling von Kunststoffabfällen ist es wünschenswert, diese möglichst sortenrein trennen zu können, denn nur reine Stoffe sind sinnvoll weiterverwendungsfähig. Es ist bereits bekannt, Kunststoffe mit fluoreszirenden Farbstoffen zu markieren und sie mit einem entsprechenden Detektorsystem zu identifizieren und nach Sorten zu trennen. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Fluoreszenzfarbstoffen bzw. -kombinationen können die verschiedensten Kunststoffe eindeutig markiert werden und aufgrund ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzsignale voneinander getrennt werden.

So ist beispielsweise aus EP-A-476 416 bekannt, Kunststoffe mit monomeren Fluoreszenzfarbstoffen zu markieren. Diese weisen jedoch im Hinblick auf ihre Sublimationsechtheit und Thermomigrierbarkeit noch gewisse Nachteile auf.

15 In WO 93/09172 werden fluoreszierende Verbindungen vorzugsweise als kettenverlängernde Comonomere zur Herstellung von Polykondensaten verwendet und zum Markieren von Thermoplasten eingesetzt, wobei die fluoreszierenden Verbindungen im nahen IR-Bereich fluoreszieren.

Es wurden nun durch Polykondensation oder Polyaddition erhaltliche Polymere gefunden, die als ein Comonomer eine im sichtbaren Spektralbereich bei Wellenlängen von 400 bis 660 nm fluoreszierende Verbindung enthalten.

20 nomer eine im sichtbaren Spektralbereich
enthalten.
Als mögliche fluoreszierende Verbindungen kommen solche in Frage, die eine (monofunktionell) oder mehrere (polyfunktionell) zur (Poly)kondensation oder (Poly)addition fähige gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen(n) enthalten. Dabei fungieren die monofunktionellen fluoreszierenden Verbindungen dieser Art als Kettenabbrecher. Bifunktionelle fluoreszierende Verbindungen fungieren im allgemeinen als Kettenverlängerer
25 und tri- und höherfunktionelle fluoreszierende Verbindungen als Vernetzer. Polyfunktionelle fluoreszierende Verbindungen, die unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen, können auch als Kettenabbrecher fungieren, insbesondere dann, wenn die funktionellen Gruppen, die sie tragen, unterschiedlich reaktiv sind. Vorzugsweise werden unter den fluoreszierenden Verbindungen fluoreszierende Farbstoffe verstanden. Die fluoreszierenden Farbstoffe entsprechen bevorzugt der Formel (I)



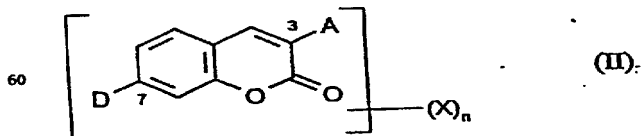
worin

35 Fb ein fluoreszierender Farbstoffrest bedeutet, X ein zur Kondensation oder Addition fähiger funktioneller Rest bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_1$, $-\text{NCO}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}^2$, $-\text{OCO}_2\text{R}^2$, $-\text{OCONNHR}^2$ oder CO_2R^2 , worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_4-C_8 -Cycloalkyl oder C_6-C_{10} -Aryl bedeuten, insbesondere unsubstituiertes Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl, wie Methyl oder Ethyl bedeuten und
40 n für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei X gleich oder verschieden sein kann, wenn n größer als 1 ist und das Emissionsmaximum des fluoreszierenden Farbstoffs der Formel (I) bei 400 bis 660 nm, vorzugsweise bei 400 bis 550 nm liegt.

40 bedeuten, insbesondere insbesondere bedeuten und
n für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei X gleich oder verschieden sein kann, wenn n größer als 1 ist und
das Emissionsmaximum des fluorezierenden Farbstoffs der Formel (I) bei 400 bis 660 nm, vorzugsweise bei 400
bis 550 nm liegt.
45 Bevorzugte Farbstoffe der Formel (I) sind solche, bei denen n für 1 oder 2, insbesondere für 1 steht und X
gegebenenfalls gleich oder unterschiedlich für —OH oder —NH₂ steht. Als Rest Fb der Formel (I) kommen
prinzipiell alle organischen Fluoreszenzfarbstoffe in Frage, vorzugsweise solche die wasserunlöslich sind.
Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

45 Unter wasserunlöslich wird im Rahmen dieser Anmeldung verstanden kleiner 0,5, vorzugsweise kleiner 0,1 g/l. Bevorzugt sind solche, ausgewählt aus der Gruppe der Cumarine, Benzofurane, Perylene, Benzantrone, Anthrapyrimidine und Anthrapyridone geeignet.

pyrimidine und Anthrapyridone geeignet.
50 Bevorzugt sind die Cumarin- bzw. Benzofurantypen.
Als funktionelle Gruppen X haben sich Amino- und Hydroxygruppen als besonders geeignet erwiesen. Die Einführung — falls noch nicht vorhanden — einer Aminogruppe in das fluoreszierende Farbstoffsystem kann beispielsweise durch Reduktion von Nitro- bzw. Cyanogruppen erfolgen. Ein Hydroxyrest kann beispielsweise durch Ethoxylierung einer Amino- oder Hydroxygruppe eingeführt werden. Besonders bevorzugte fluoreszieren-
55 de Farbstoffe sind Cumarinfarbstoffe insbesondere solche der Formel (II)



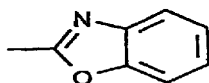
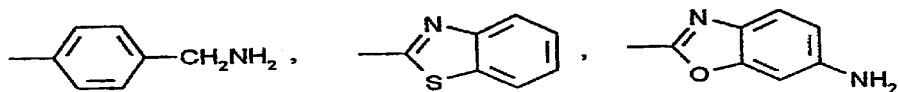
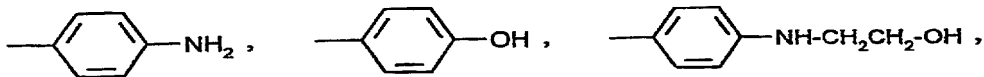
65 worin

65 worin
X und n die obige Bedeutung besitzen und
A und D die nachfolgenden Bedeutungen haben. Vorzugsweise sind die Reste A und/oder D mit 1 bis 6,
vorzugsweise 1 bis 2 gleichen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen X substituiert.

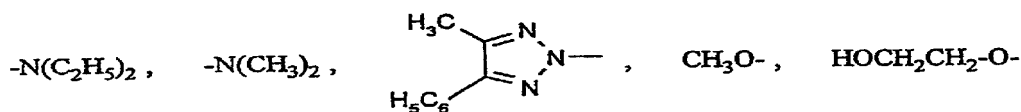
In einer bevorzugten Ausführungsform steht A für einen gegebenenfalls durch X substituierten aromatischen Rest, insbesondere C₆—C₁₀-Aryl-Rest, oder heterocyclischen Rest, wobei X vorzugsweise für NH₂, CH₂NH₂, CH₂CH₂OH oder OH steht.

D bedeutet vorzugsweise Dialkylamino, insbesondere C₁—C₄-Dialkylamino, einen N-substituierten Heterocyclus, Alkoxy, insbesondere C₁—C₄-Alkoxy, das gegebenenfalls durch X substituiert ist, wobei X vorzugsweise für NH₂, CH₂NH₂, CH₂CH₂OH oder OH steht.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind solche, worin A =

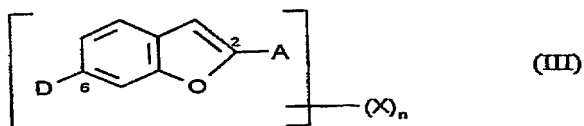


und D =



bedeuten.

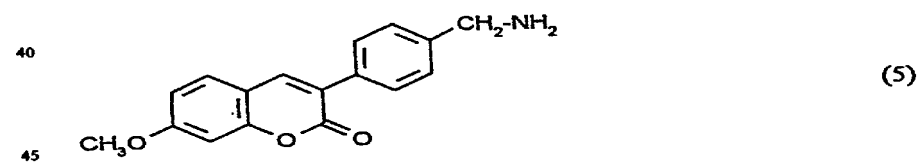
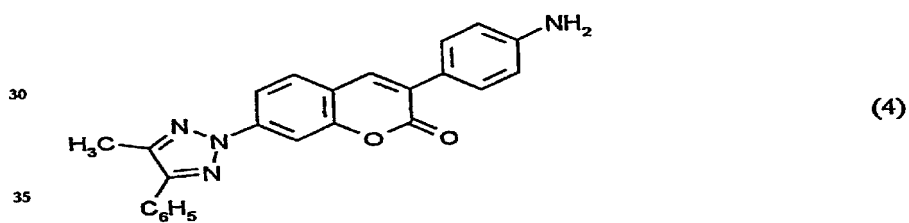
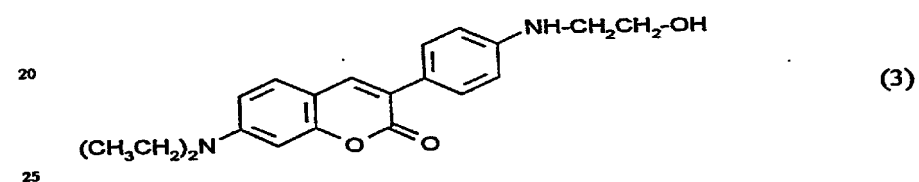
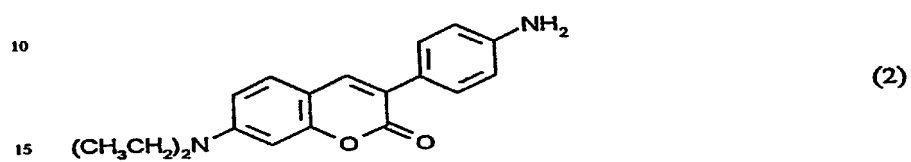
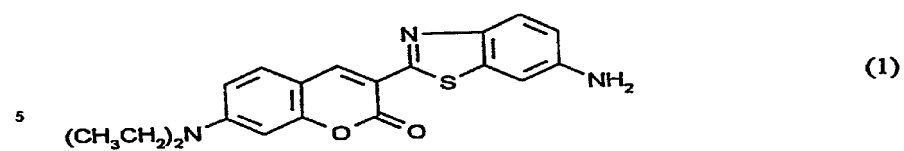
Verbindungen der Formel (II) können nach an sich bekannten Verfahrensschritten hergestellt werden. Ebenfalls bevorzugte fluoreszierende Farbstoffe sind Benzofurane, die der Formel (III) entsprechen



worin

X, A, D und n die obige Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugte fluoreszierende Farbstoffe sind beispielsweise solche der nachstehenden Formeln: (1)–(19)

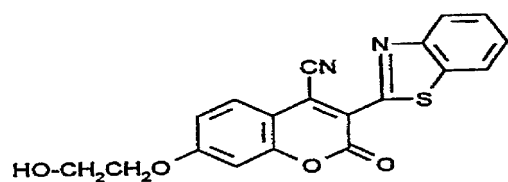


30

35

40

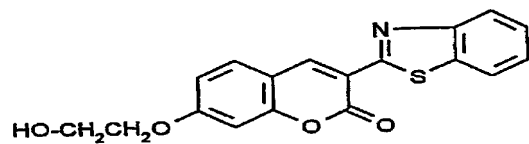
45



(6)

5

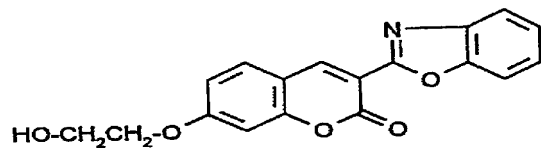
10



(7)

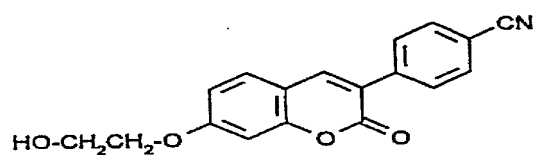
15

20



(8)

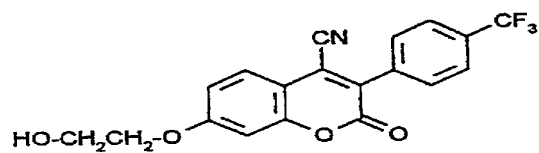
25



(9)

30

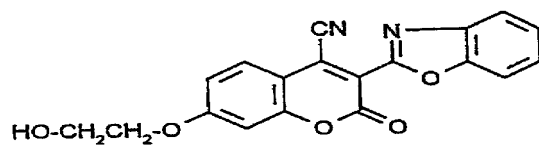
35



(10)

40

45



(11)

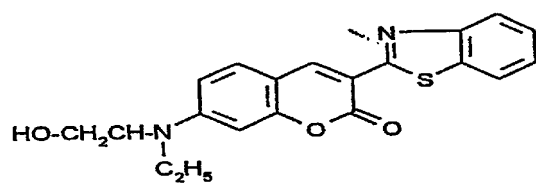
50

55

60

65

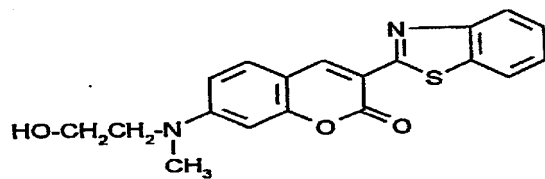
5



(12)

10

15

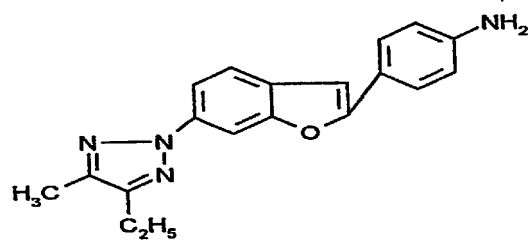


(13)

20

25

30

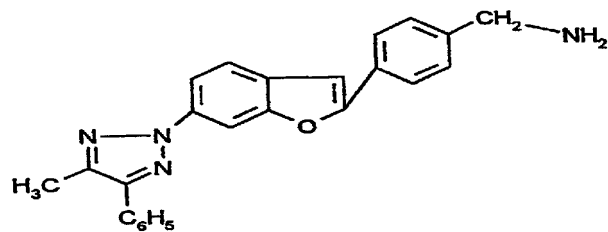


(14)

35

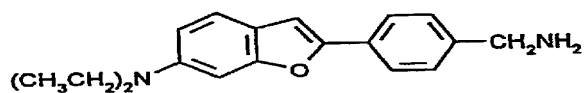
40

45



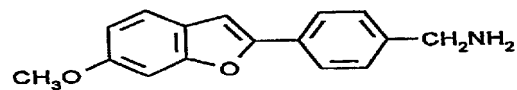
(15)

50



(16)

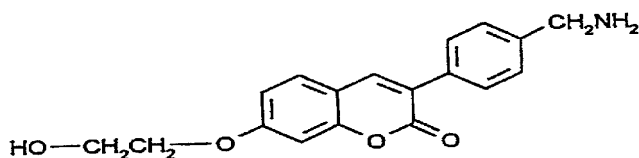
55



(17)

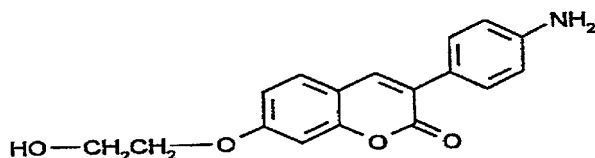
60

65



(18)

5



(19)

10

15

Polymere

20

Bevorzugte erfindungsgemäße, durch Polyaddition erhältliche Polymere sind beispielsweise Polyurethane. Bevorzugte durch Polykondensation erhältliche Polymere sind Polyamide, Polyester und Polycarbonate. Besonders bevorzugt besitzen sie ein als Zahlenmittel bestimmtes mittleres Molgewicht von M_n 500 bis 5000 g/mol. Die erfindungsgemäßen Polymere sind im Mittel vorzugsweise aus 3 bis 100 Monomereinheiten aufgebaut; d. h. sie sind vorzugsweise oligomer.

25

Der molare Anteil der fluoreszierenden Verbindung an der Gesamtmenge der Comonomeren beträgt im allgemeinen 0,5 bis 33%, insbesondere 0,5 bis 15%. Für monofunktionelle fluoreszierende Verbindungen, insbesondere fluoreszierende Farbstoffe, beträgt dieser Anteil vorzugsweise 1 bis 5, für bifunktionelle fluoreszierende Verbindungen vorzugsweise 3 bis 6% und für tri- und höherfunktionelle fluoreszierende Verbindungen von 5 bis 10%.

30

Die fluoreszierenden Verbindungen können auch als Mischungen gleicher oder unterschiedlicher mono- und/oder polyfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden.

Die Anregungswellenlänge für die fluoreszierenden Verbindungen liegt vorzugsweise im UV-Spektralbereich.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren setzt man die fluoreszierenden Verbindungen insbesondere den fluoreszierenden Farbstoff als ein Comonomer zusammen mit den anderen Comonomeren in an sich bekannter Weise um.

35

So wird beispielsweise das Polymer aus der Gruppe der Polyamide vorzugsweise durch Reaktion eines Diamins mit einem Disäurechlorid oder einer Dicarbonsäure in Gegenwart der fluoreszierenden Verbindung hergestellt, wobei die fluoreszierende Verbindung, insbesondere der fluoreszierende Farbstoff, sofern sie zwei bzw. mehrere Aminogruppen oder zwei bzw. mehrere Säure- bzw. Säurechloridgruppen trägt als kettenverlängerndes Monomer bzw. als Vernetzer fungiert oder sofern sie nur eine Amino- oder eine Säure- bzw. Säurechloridgruppe trägt als Kettenabbrucher ins Polymer eingebaut wird.

40

Bevorzugte Diaminoverbindungen sind solche der Formel (IV)

45

$\text{HRN}-\text{B}-\text{NHR}$ (IV)

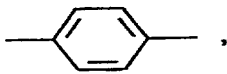
worin B einen bivalenten aliphatischen, aromatischen, aromatisch-aliphatischen, acyclischen oder isocyclischen Rest, insbesondere einen Rest der Formel $(\text{CH}_2)_n$, mit $n = 1$ bis 12,

50

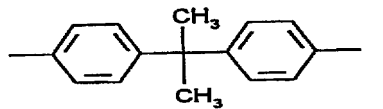
55

60

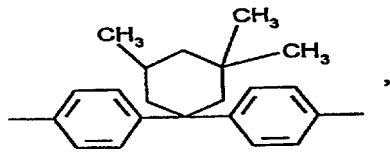
65



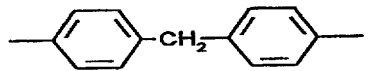
5



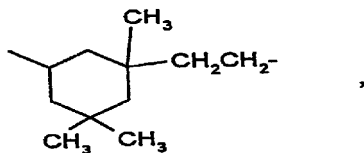
10



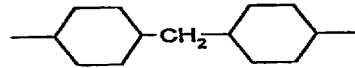
15



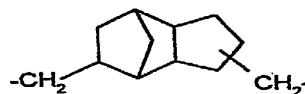
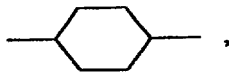
20



25



30



35 bedeutet und
R für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl, insbesondere für Wasserstoff steht.
Bevorzugte Dicarbonsäuren oder Disäurechloride entsprechen in Form der Dicarbonsäurechloride der Formel (V)

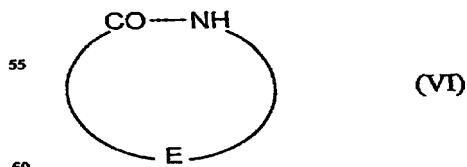
40 $ClOC-D-COCl$ (V)

worin D die unter B angegebenen Bedeutungen hat, davon jedoch unabhängig ist.

Weitere mögliche Ausgangskomponenten für Polyamide sind beispielsweise in Vieweg Müller, Kunststoff-Handbuch, Bd. VI, Kap. 2, Carl-Hauser-Verlag München, 1966 beschrieben.

45 Besonders bevorzugt werden die Diaminverbindungen und die Dicarbonsäuren bzw. die Disäurechloride im Verhältnis von 0,9 bis 1,1 eingesetzt und die fluoreszierenden Verbindungen, insbesondere in Form eines monofunktionellen fluoreszierenden Farbstoffes eingesetzt, wobei als funktionelle Gruppe NH_2 bevorzugt ist. Die Menge an monofunktionellem Farbstoff wird vorzugsweise so gewählt, daß sie 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomere, bevorzugt 1 bis 5 Mol-% beträgt.

50 Amine der Formel (VI)

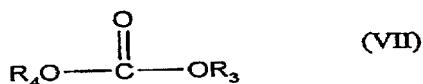


55

60

worin E $(CH_2)_n$ mit $n = 3$ bis 20 bedeutet, können mit der fluoreszierenden Verbindung, insbesondere einem monofunktionellen fluoreszierenden Farbstoff zu den erfindungsgemäßen Fluoreszenzmarkern aus der Gruppe der Polyamide umgesetzt werden.

65 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fluoreszenzmarker aus der Gruppe der Polycarbonate setzt man vorzugsweise eine Carbonatverbindung der Formel



5

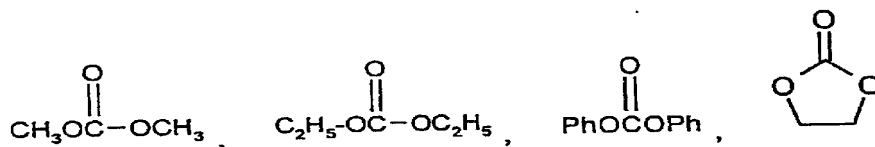
ein,
worin

R_3 und R_4 unabhängig voneinander CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 oder C_6H_5 bedeuten oder
 R_3 und R_4 gemeinsam den Rest einer gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenstoffkette bilden, 10
insbesondere $(\text{CH}_2)_n$ mit $n = 3$ bis 20 bedeuten,
mit einer Dihydroxyverbindung der Formel



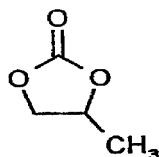
15

worin G die unter B angegebene Bedeutung annehmen kann, in Gegenwart der fluoreszierenden Verbindung,
wobei die fluoreszierende Verbindung, insbesondere der fluoreszierende Farbstoff, 2 oder mehrere Hydroxy-
gruppen oder 2 oder mehrere Carbonatgruppen tragen kann und somit als Kettenverlängerer bzw. -vernetzter
fungiert oder nur eine Hydroxy- oder eine Carbonatgruppe trägt und somit als Kettenabbrecher ins Polymer
eingebaut wird. Bevorzugt sind Di- C_1-C_4 -alkyl- oder Di- C_6-C_{10} -diarylcarbonate wie beispielsweise 20



25

oder

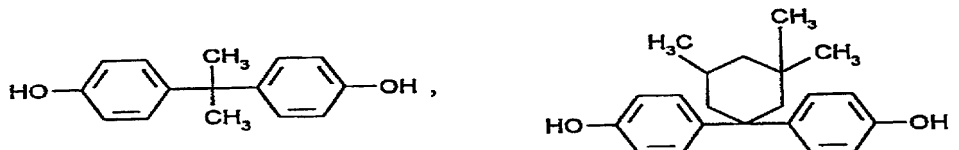


35

40

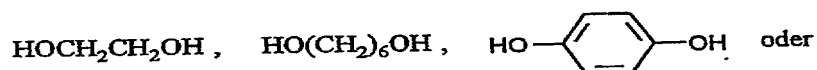
Ebenfalls bevorzugt sind C_1-C_4 -Alkyldiole oder C_6-C_{10} -Diaryldiole wie beispielsweise

45

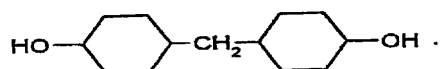


50

55



60



65

Weitere mögliche Ausgangskomponenten für Polycarbonate sind beispielsweise in Becker/Braun, Kunststoff
Handbuch Bd. 9/1, Kap. 3, Carl-Hauser-Verlag München, Wien, 1992 beschrieben.

Besonders bevorzugt werden die Carbonate und die Dirole im Mol Verhältnis von 0,9 bis 2 und die fluoreszierenden Verbindungen, vorzugsweise in Form eines monofunktionellen fluoreszierenden Farbstoffs, der als funktionelle Gruppe eine Hydroxygruppe trägt, in einer Menge von 1 bis 15 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren, eingesetzt.

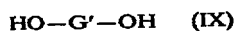
5

Polyester

Erfindungsgemäße polymere Fluoreszenzmarker aus der Gruppe der Polyester werden beispielsweise bevorzugt durch Reaktion einer aromatischen oder aliphatischen Dihydroxyverbindung mit einer aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäure oder ihrer Derivate, insbesondere Dicarbonsäuredichloride, in Gegenwart der fluoreszierenden Verbindung hergestellt, wobei die fluoreszierende Verbindung, insbesondere der fluoreszierende Farbstoff als funktionelle Gruppe, bevorzugt Hydroxy- oder Carboxy- oder derivatisierte Carboxygruppe, insbesondere Säurechloridgruppen trägt.

Die fluoreszierende Verbindung kann zwar auch mehrere, vorzugsweise jedoch nur eine der genannten funktionellen Gruppen tragen.

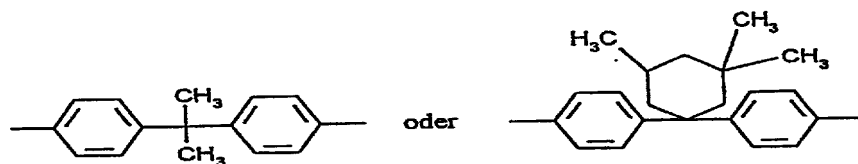
Bevorzugte Dihydroxyverbindungen sind solche der Formel (IX)



worin G' die unter B angegebene Bedeutung annehmen kann, insbesondere $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$

25

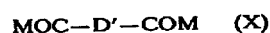
30



bedeutet.

Bevorzugte Dicarbonsäuren oder deren Derivate entsprechen der Formel (X)

35



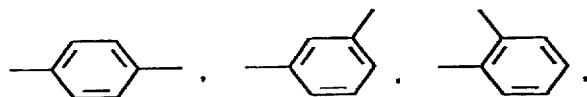
sind solche, worin

M für OH, Cl, Alkoxy oder Aryloxy steht, und

40

D' die unter B angegebene Bedeutung annehmen kann, insbesondere $-(\text{CH}_2)_6-$,

45



50

$-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_6-$ bedeutet.

Weitere Ausgangskomponenten für Polyester sind beispielsweise in Becker/Braun, Kunststoff Handbuch, Bd. 3/1, Kap. 2, Carl-Hauser-Verlag München, Wien, 1992 beschrieben.

55

Besonders bevorzugt werden die Dihydroxyverbindungen und die Dicarbonsäureverbindungen bzw. deren Derivate im Mol-Verhältnis von 0,9 bis 1,2 eingesetzt und die fluoreszierende Verbindung, insbesondere in Form eines monofunktionellen Farbstoffs eingesetzt, wobei als funktionelle Gruppe X, OH oder NH_2 bevorzugt ist. Die Menge an monofunktionellem Farbstoff wird vorzugsweise so gewählt, daß sie 1 bis 15 Mol-%, bezogen auf die gesamte Comonomeren-Menge, beträgt.

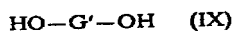
Polyurethane

60

Erfindungsgemäße polymere Fluoreszenzmarker aus der Gruppe der Polyurethane werden beispielsweise bevorzugt durch Reaktion einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung mit einer aromatischen oder aliphatischen Diisocyanatverbindung in Gegenwart der fluoreszierenden Verbindung hergestellt, wobei die fluoreszierende Verbindung, insbesondere der fluoreszierende Farbstoff, als funktionelle Gruppe eine oder mehrere Hydroxy- oder Isocyanatgruppen trägt. Vorzugsweise trägt die fluoreszierende Verbindung eine funktionelle Gruppe.

65

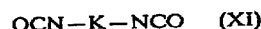
Bevorzugte Dihydroxyverbindungen entsprechen der Formel (IX)



worin

G' die obige Bedeutung hat.

Bevorzugte Diisocyanate entsprechen der Formel (XI)



worin

K die unter B angegebene Bedeutung annehmen kann.

Weitere geeignete Dihydroxy- und Diisocyanat-Verbindungen zur Herstellung von Polyurethanen sind z. B. in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Bd. 7, Kap. 2 und 3, Carl-Hauser-Verlag München, Wien, 1993 beschrieben.

Besonders bevorzugt werden die Dihydroxyverbindungen der Formel (X) und die Diisocyanatverbindung im Mol-Verhältnis von 0,9 bis 1,1 eingesetzt und die fluoreszierende Verbindung, insbesondere in Form eines monofunktionellen Farbstoffs eingesetzt, wobei als funktionelle Gruppe X, OH oder NH₂ bevorzugt ist. Die Menge an monofunktionellem Farbstoff wird vorzugsweise so gewählt, daß sie 1 bis 15 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren, beträgt.

Die Erfindung betrifft weiterhin Masterbatches, bestehend aus den oder enthaltend die erfindungsgemäßen polymeren Fluoreszenzmarker, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 000 ppm, insbesondere von 100 bis 1000 ppm.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Erkennbarmachung eines Kunststoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kunststoff bei oder nach seiner Herstellung 0,01 bis 1000 ppm des erfindungsgemäßen Polymers zusetzt. Als Kunststoffe kommen vorzugsweise Thermoplasten oder Duroplasten wie in Hansjürgen Saechtling's Taschenbuch, Kap. 4 und 5, Carl-Hauser-Verlag, München, Wien, 1992 beschrieben, in Frage.

Die Erfindung betrifft auch die Anwendung des erfindungsgemäßen Erkennungsverfahrens zur Trennung von Kunststoffen, insbesondere Kunststoffmüll. Die Anregung der in dem erfindungsgemäßen Polymer eingebauten fluoreszierenden Verbindungen, das in dem zu prüfenden Gegenstand enthalten ist, kann beispielsweise durch einen Laser erfolgen. Das dabei erzeugte gestreute Emissionslicht wird von einem Detektor aufgefangen und registriert. Dieses Signal wird zum Auslösen der Trennfunktion verwendet. Diese kann beispielsweise bei kleinen granulierten Teilchen die elektrostatische Aufladung und Ablenkung in einem elektrischen Feld, oder bei größeren Teilchen einfach eine mechanische Aussonderung sein.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Sortieren von Kunststoffen, insbesondere von Kunststoffschrott oder von Kunststoffmüll, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die durch Zusatz von den erfindungsgemäßen Polymeren erkennbar gemachten Kunststoffe aufgrund der emittierten Fluoreszenzstrahlung nach Kunststoffsorten klassiert. Die erfindungsgemäßen Polymeren, d. h. Fluoreszenzmarker werden in Mengen von 0,01 bis 1000 ppm, bezogen auf den zu markierenden Kunststoff eingesetzt. Der für die Markierung eingesetzte Fluoreszenzmarker (erfindungsgemäßes Polymer) wird vorzugsweise in einer Menge in den zu markierenden Kunststoff eingearbeitet, in der eine zweifelsfreie Erkennbarkeit durch den jeweiligen Detektor möglich ist. Die dabei erforderlichen Mengen sind in der Regel sehr klein und betragen vorzugsweise 0,01 bis 1000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des zu markierenden Kunststoffs, wobei die Fluoreszenzmarker vorzugsweise eine Fluoreszenzquantenausbeute von > 0,01, vorzugsweise > 0,05 aufweisen.

Beispiele

Beispiel 1 Polymerer Fluoreszenzmarker (Polyamid)

5,8 g Hexamethylendiamin (0,05 mol), 11,3 g Triethylamin (0,11 mol) und 0,7 g eines Farbstoffs der Formel (1) (0,0019 mol) wurden in 100 ml Chloroform vorgelegt. Unter schnellem Rühren wurden 9,15 g Adipinsäuredichlorid (0,05 mol) in 40 ml Chloroform innerhalb von 2 Minuten zutropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung auf 62°C. Es wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Letzterer wurde mit je dreimal 50 ml Chloroform, Petrolether, 1nHCl, H₂O und Aceton gewaschen. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 50°C einen Tag getrocknet. Ausbeute 8 g, Fp.: 255 bis 258°C, Orange. Mittleres Molekulargewicht $M_n = 1500 \text{ g/mol}$.

Beispiel 2 Polymerer Fluoreszenzmarker (Polycarbonat)

32,13 g Diphenylcarbonat (0,15 mol) und 22,8 g Bisphenol A (0,1 mol) wurden vorgelegt und im Wasserstrahlvakuum innerhalb von 1 Stunde auf 180°C erhitzt. Diese Temperatur wurde 3 Stunden gehalten und dann innerhalb von 2 Stunden auf 210°C erhöht. Es wurde mit N₂ belüftet und etwas abgekühlt. Dann wurden 1,25 g an Farbstoff der Formel (3) zugegeben, ein Wasserstrahlvakuum angelegt und innerhalb von 2 Stunden auf 240°C erhitzt. Dabei wurde Phenol und Diphenylcarbonat abgespalten (32,7 g), Ausbeute: 23,1 g eines gelben Produktes, Fp.: 230°C. Mittleres Molekulargewicht $M_n = 3000 \text{ g/mol}$.

Beispiel 3 Polymerer Fluoreszenzmarker (Polyester)

3,1 g Ethylenglykol (0,05 mol), 11,3 g Triethylamin (0,11 mol) und 0,69 g eines Farbstoffs der Formel (6) (0,0019 mol) wurden in 100 ml Chloroform vorgelegt. Unter schnellem Rühren wurden dazu 10,15 g Terephthalsäuredichlorid (0,05 mol) in 40 ml Chloroform innerhalb von 2 Minuten zutropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie in

Beispiel 1. Die Ausbeute beträgt 10 g. Fp.: 255°C, Farbe des roten Produktes. Mittleres Molekulargewicht $M_n = 2000$ g/mol.

Beispiel 4 Polymerer Fluoreszenzmarker (Polyurethan)

5 Zu 45 g Butandiol (0,5 mol) und 6,46 g eines Farbstoffs der Formel (8) (0,02 mol) tropfte man 83,16 g Hexamethylendiisocyanat (0,495 mol) bei einer von 50 auf 190°C steigenden Temperaturen zu. Das harte, zähe Polyaddukt wurde gemahlen. Ausbeute: 120 g, Fp.: 180°C, Farbe des Produktes: beige. Mittleres Molekulargewicht $M_n = 2500$ g/mol.

10 Beispiel 5 Polymerer Fluoreszenzmarker

Zu 19 g Decamethyldiamin (0,11 mol) in 39 ml Kresol und 1,01 g Farbstoff der Formel (17) (0,04 mol) wurden innerhalb von 10 Minuten 24,8 g Decamethylendiisocyanat zugetropft. Dabei zeigte sich eine starke Wärmeentwicklung. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden auf 218°C gehalten und dann mit 1,5 l Methanol ausgefällt. 15 Das Produkt wurde mit Ethanol gewaschen und 15 Stunden bei 60°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Ausbeute: 30 g, Fp.: 200°C, Farbe des Produktes: beige. Mittleres Molekulargewicht $M_n = 2.900$ g/mol.

Die nachfolgende Liste enthält weitere erfindungsgemäße Fluoreszenzmarker, die analog den Angaben des Beispiels 1 oder Beispiel 2 hergestellt wurden.

20 Die so hergestellten Fluoreszenzmarker sind in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aceton oder Alkohol unlöslich.

25

30

35

40

45

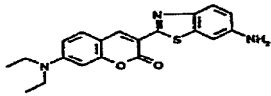
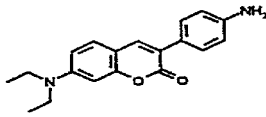
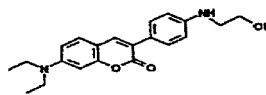
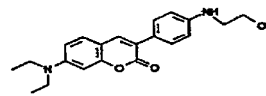
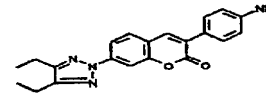
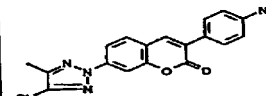
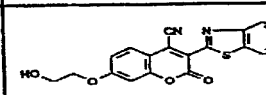
50

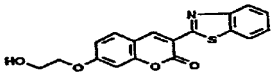
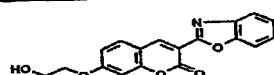
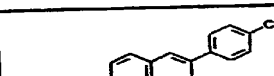
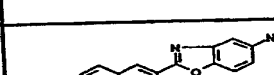
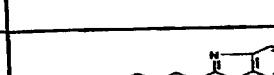
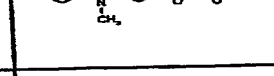
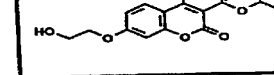
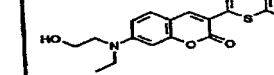
55

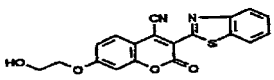
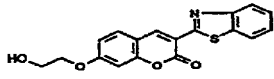
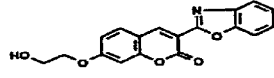
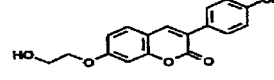
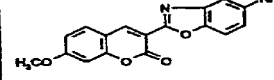
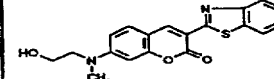
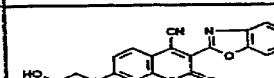
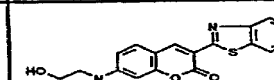
60

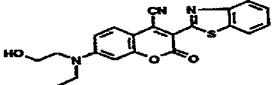
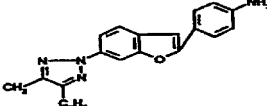
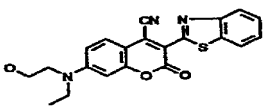
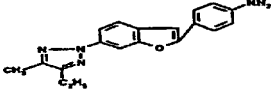
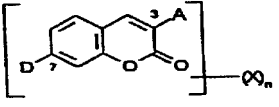
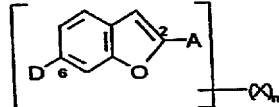
65

Tabelle 1

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
6		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
7		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
8		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
9		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
10		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- chlorid
11		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- chlorid
12		Bisphenol A	Diphenylcarbonat

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
13		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
14		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
15		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
16		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
17		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
18		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
19		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
20		Bisphenol A	Diphenylcarbonat

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
21		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
22		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
23		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
24		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
25		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure dichlorid
26		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure dichlorid
27		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
28		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
29		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
30		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
31		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
32		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
33		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
34		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid

Verwendungsbeispiele

Masterbatch 1

2998,5 g eines Polyamid 6-Granulats (Erweichungstemperatur 180°C) wurden bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. 1,5 g des Fluoreszenzmarkers aus Beispiel 8 wurden als Dispersion in Isopropanol auf das Kunststoffgranulat aufgetrudelt und das Lösungsmittel unter Wasserstrahlvakuum abgedampft. Das Granulat wurde im Extruder bei 240°C in das entsprechende Masterbatch mit einem Anteil von 500 ppm Fluoreszenzmarker überführt.

Verwendung 1

Das Masterbatch 1 wurde mit Polyamid 6 im Verhältnis 1 : 2 gemischt und zu Formkörpern extrudiert. Der Anteil an Fluoreszenzmarker aus Beispiel 8 im Polyamid betrug 50 ppm. 5

Masterbatch 2

2998,5 g eines Polycarbonats (aus Bisphenol A und Phosgen) wurden bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. 1,5 g an Fluoreszenzmarker aus Beispiel 17 wurden wie unter Masterbatch 1 beschrieben in das Polycarbonat eingearbeitet und bei 280°C in das entsprechende Masterbatch 2 mit einem Gehalt von 500 ppm an den Fluoreszenzmarker aus Beispiel 17 überführt. 10

Verwendung 2

Das Masterbatch 2 wurde mit dem oben beschriebenen Polycarbonat im Verhältnis 1 : 10 gemischt und zu Formkörpern extrudiert. Der Anteil an Fluoreszenzmarker aus Beispiel 17 im markierten Polycarbonat ergab sich zu 50 ppm. 15

Masterbatch 3

2998,5 g eines Low Density Polyethylens (Dichte = 0,92 g/cm³) wurden mit 1,5 g des Fluoreszenzmarkers aus Beispiel 8 als Dispersion in Isopropanol auf das Kunststoffgranulat aufgetrudelt und das Lösungsmittel unter Wasserstrahlvakuum abgedampft. Die beschichteten Granulatkörner besitzen eine Konzentration von 500 ppm Oligomerfarbstoff. 20

Verwendung 3

Masterbatch 3 wurde mit Low Density Polyethylen im Verhältnis 1:10 gemischt und zu Formkörpern bei 200°C extrudiert. Die Konzentration an Fluoreszenzmarker aus Beispiel 8 betrug 50 ppm. 25

Masterbatch 4

2998,5 g eines Polymethylmethacrylats (Dichte: 1,19 g/cm³) wurden bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. 1,5 g des Fluoreszenzmarkers aus Beispiel 17 wurde als Dispersion in Isopropanol auf das Kunststoffgranulat aufgetrudelt und das Lösungsmittel unter Wasserstrahlvakuum abgedampft. Die beschichteten Granulatkörner besitzen eine Konzentration von 500 ppm des Fluoreszenzmarkers. 30

Verwendung 4

Masterbatch 4 wurde mit dem Polymethylmethacrylat aus Masterbatch 4 im Verhältnis 1 : 10 gemischt und zu Formkörpern bei 240°C extrudiert. Die Konzentration des Fluoreszenzmarkers betrug 50 ppm. 40

Masterbatch 5

2998,5 g eines Polyethylenterephthalat (aus Ethylenglykol und Terephthalsäure, Dichte = 1,33 g/cm³) wurden bei 110°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. 1,5 g Fluoreszenzmarker (aus Beispiel 18) wurden als Dispersion in Isopropanol auf das Kunststoffgranulat aufgetrudelt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Das Granulat wurde bei 280°C kompondiert und in das Masterbatch mit einem Anteil von 500 ppm Fluoreszenzmarker überführt. 45

Verwendung 5

Masterbatch 5 wurde im Verhältnis 1 : 10 mit Polyethylenterephthalat (Dichte = 1,33 g/cm³) gemischt und zu Formkörpern bei 280°C extrudiert. Die Konzentration an Fluoreszenzmarker betrug 50 ppm. 50

Masterbatch 6

2998,5 g eines Polyvinylchlorids (Dichte = 1,37 g/cm³) wurden mit 1,5 g Fluoreszenzmarker aus Beispiel 26 als Dispersion in Isopropanol auf das Kunststoffgranulat aufgetrudelt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Die beschichteten Granulatkörner besitzen eine Konzentration von 500 ppm Fluoreszenzmarker. 55

Verwendung 6

Masterbatch 6 wurde mit Polyvinylchlorid (Dichte = 1,37 g/cm³) im Verhältnis 1 : 10 gemischt und zu Formkörpern bei 200°C extrudiert. Die Konzentration an Fluoreszenzmarker betrug 50 ppm. 60

Fluoreszenzuntersuchungen

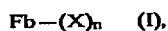
Die erfindungsgemäßen oligomeren Farbstoffe können zur Markierung von Kunststoffen benutzt werden. Dabei ist es möglich durch Kombination von verschiedenen Farbstoffen ein Erkennungsmuster zu erzeugen, das durch unterschiedliche Fluoreszenzeigenschaften identifiziert wird.

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Edinburgh FL/FS-900-Spektrometer durchgeführt.

Formkörper aus Verwendung	Anregung in nm	Emission in nm
1	411	465
2	374	417
3	398	454
4	370	412

Patentansprüche

1. Durch Polykondensation oder Polyaddition erhaltliche Polymere, die als ein Comonomer eine im sichtbaren Spektralbereich bei Wellenlängen von 400 bis 660 nm fluoreszierende Verbindung enthalten.
2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fluoreszierende Verbindung einem fluoreszierenden Farbstoff der Formel



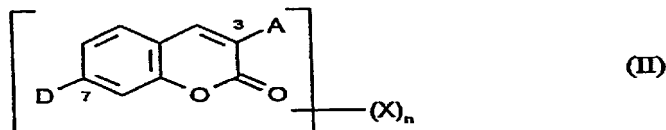
entspricht, worin

Fb ein fluoreszierender Farbstoffrest bedeutet,
 X ein zur Kondensation oder Addition fähiger funktioneller Rest bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$, NCO , COCl , $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}^2$, $-\text{OCO}_2\text{R}^2$, $-\text{OCONNHR}^2$ oder CO_2R^2 , worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_4-C_8 -Cycloalkyl oder C_6-C_{10} -Aryl bedeuten, insbesondere unsubstituiertes Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl, wie Methyl oder Ethyl bedeuten und
 n für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei X gleich oder verschieden sein kann, wenn n größer als 1 ist und das Emissionsmaximum des fluoreszierenden Farbstoffs der Formel (I) bei 400 bis 660 nm, vorzugsweise bei 400 bis 550 nm liegt.

3. Polymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n für 1 oder 2, insbesondere für 1 steht.

4. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fluoreszierende Verbindungen ein fluoreszierender Farbstoff aus der Gruppe der Cumarine, Benzofurane, Perylene, Benzantrone, Anthrapyrimidine oder Anthrapyridone verwendet wird.

5. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fluoreszierende Verbindung ein fluoreszierender Cumarinfarbstoff der Formel (II)



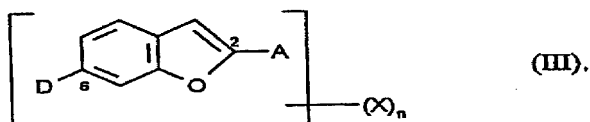
eingesetzt wird, worin

X und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

A = für einen gegebenenfalls durch X substituierten aromatischen Rest, insbesondere C_6-C_{10} -Aryl-Rest, oder heterocyclischen Rest steht und

D = für einen gegebenenfalls durch X substituiertes Dialkylamino, N-substituierten Heterocyclus oder Alkoxy steht.

Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fluoreszierende Verbindung ein Benzofuranfarbstoff der Formel (III)



eingesetzt wird, worin

X und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und

A für einen gegebenenfalls durch X substituierten aromatischen Rest, insbesondere C₆—C₁₀-Aryl-Rest, oder heterocyclischen Rest steht und

D für ein gegebenenfalls substituiertes Dialkylamino, N-substituierten Heterocyclus oder Alkoxy steht.

7. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der Gruppe der Polyamide, Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane sind.

8. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein als Zahlenmittel bestimmtes mittleres Molgewicht von M_n 500 bis 5000 g/mol besitzen.

9. Masterbatches, bestehend aus dem oder enthaltend das Polymer nach Anspruch 1.

10. Verfahren zur Erkennbarmachung eines Kunststoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kunststoff bei oder nach seiner Herstellung 0,01 bis 1000 ppm des Polymers nach Anspruch 1 zusetzt.

11. Verfahren zum Sortieren von Kunststoffen, insbesondere von Kunststoffschrott oder von Kunststoffmüll, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Zusatz eines Polymeren nach Anspruch 1 erkennbar gemachten Kunststoffe aufgrund der emittierten Fluoreszenzstrahlung nach Kunststoffsorten klassiert.

- Leerseite -

FEDERAL GERMAN REPUBLIC



GERMAN PATENT OFFICE

PUBLISHED APPLICATION DE 195 30 449 A1

Int. Cl.: C 09 B 69/10
C 09 K 11/06
C 08 J 3/20
C 08 L 101/2
C 08 J 11/04
B 29 B 17/02
//C09B 57/02, 57/00,
3/14, 3/02, 542, 5/44
C08G 69/26, 69/32,
69/14, 64/16, 64/04,
64/14, 64/02, 64/30,
63/16, 63/18, 63/181,
63/46, 18/32

File No.: 195 30 449.7
Date of application: August 18, 1995
Date of publication: February 20, 1997

Applicant:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

Inventors:
Meier, Helmut-Martin, Dr., 40883 Ratingen, DE;
Seng, Florin, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE;
Becker, Arno, Dr., 47803 Krefeld, DE;
Kuckert, Eberhard, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Böckner, Thomas, Dr., 42799 Leichlingen, DE;
Luttermann, Klaus, Dr., 53819 Neunkirchen, DE.

Polymeric fluorescence markers

Polymers obtainable by polycondensation or polyaddition which contain as a comonomer a compound fluorescing in the visible region of the spectrum at wavelengths of 400 to 660 nm.

The following information is taken from the documents submitted by the applicant.

Specification

The invention concerns polymers formed by polycondensation or polyaddition, containing as a comonomer at least one compound fluorescing in the visible region of the spectrum, hereinafter called a fluorescence marker, a method of producing them and their use for marking plastics as well as a method for separating plastics thus marked.

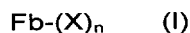
For the recycling of plastic waste it is desirable to be able to separate it by grade of purity because only pure substances are capable of being meaningfully re-used. It is already known how to mark plastics with fluorescent dyes, identify them with a suitable detector system and separate them based on grade. When different fluorescent dyes or fluorescent dye combinations are used, the widest variety of plastics can be clearly marked and be separated from each other based on their different fluorescence signals.

Thus, for example, it is known from EP-A-476 416 that plastics can be marked with monomeric fluorescent dyes. These still have, however, certain drawbacks with respect to their sublimation purity and thermomigration purity.

IN WO 93/09172, fluorescent compounds are preferably used as chain-lengthening comonomers to produce polycondensates and used to mark thermoplastics, with the fluorescent compounds fluorescing in the near-infrared range.

Polymers obtainable by polycondensation or polyaddition have now been found which contain as a comonomer a compound fluorescing in the visible region of the spectrum at wavelengths of 400 to 660 nm.

Possible fluorescent compounds include those which contain one (monofunctional) or several (polyfunctional) identical or different functional group(s) capable of (poly)condensation or (poly)addition. The monofunctional fluorescent compounds of this type act as chain terminators. Bifunctional fluorescent compounds generally function as chain lengtheners and trifunctional and higher functional fluorescent compounds act as cross-linkers. Polyfunctional fluorescent compounds bearing different functional groups may also function as chain terminators, especially when the functional groups they bear are variously reactive. Fluorescent compounds are preferably understood to mean fluorescent dyes. Fluorescent dyes preferably correspond to formula (I)



in which

Fb means a fluorescent dye radical,

X means a functional radical capable of condensation or addition selected from the group: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$, $-\text{NCO}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}^2$, $-\text{OCO}_2\text{R}^2$, $-\text{OCONNHR}^2$ or CO_2R^2 , in which R^1 and R^2 mean, independently of one another, optionally substituted C_1 - C_8 alkyl, C_4 - C_8 cycloalkyl or C_6 - C_{10} aryl, especially unsubstituted alkyl or phenyl, and particularly C_1 - C_4 alkyl such as methyl or ethyl, and

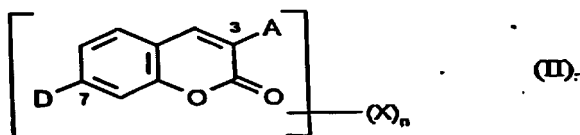
n stands for a number from 1 to 6, with X possibly being the same or different if n is greater than 1 and the emission maximum of the fluorescent dye of formula (I) is at 400 to 660 nm, preferably at 400 to 550 nm.

Preferred dyes of formula (I) are those in which n stands for 1 or 2, especially for 1, and X optionally stands identically or differently for $-\text{OH}$ or $-\text{NH}_2$. All organic fluorescent dye radicals, preferably those which are water-insoluble, can theoretically be radical Fb of formula (I).

In this patent application, water-insoluble is understood to mean less than 0.5, and preferably less than 0.1 g/l. Those with the preferred suitability are selected from the group of coumarins, benzofurans, perylenes, benzantrones, anthrapyrimidines and anthrapyridones,

The coumarin or benzofuran types are preferred.

Amino and hydroxy groups have proven to be especially suitable as functional groups X. The introduction – if not yet present – of an amino group into the fluorescent dye system can be done for example by reduction of nitro or cyano groups. A hydroxy radical can, for example, be introduced by ethoxylation of an amino or hydroxy group. Especially preferred fluorescent dyes are coumarin dyes, especially those of formula (II)



in which

X and n have the meanings above, and

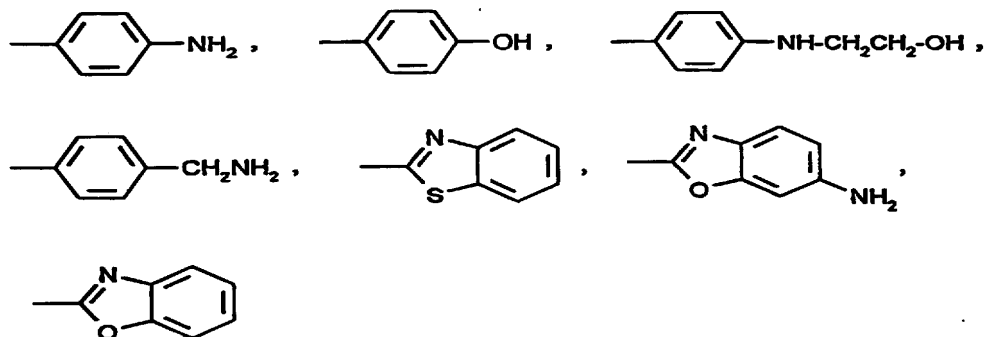
A and D have the following meanings. The radicals A and/or D are preferably substituted with 1 to 6, preferably 1 to 2 of the same or different functional groups X.

In a preferred embodiment,

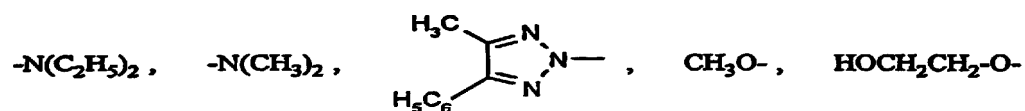
A stands for a aromatic radical optionally substituted by X, especially a $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aryl radical, or a heterocyclic radical, with X preferably standing for NH_2 , CH_2NH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ or OH .

D preferably means dialkylamino, especially $\text{C}_1\text{-C}_4$ dialkylamino, an N-substituted heterocycle, alkoxy, especially $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy which is optionally substituted by X, with X preferably standing for NH_2 , CH_2NH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ or OH .

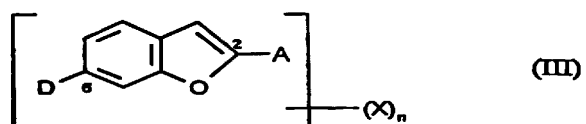
Preferred compounds of formula (II) are those in which A means



and D means



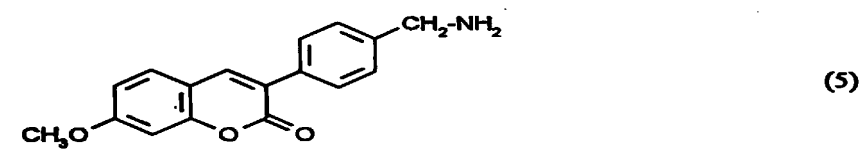
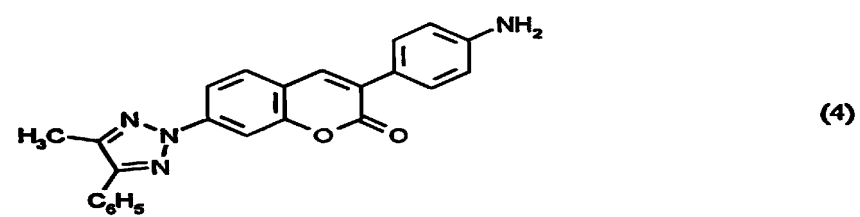
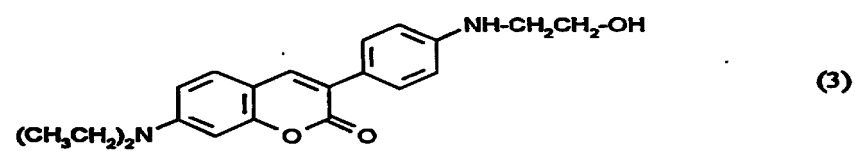
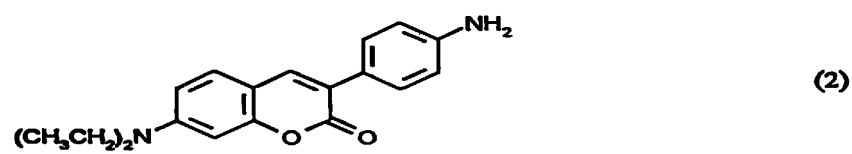
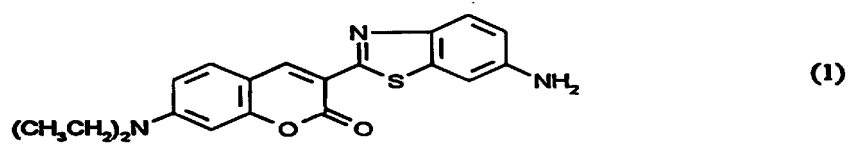
Compounds of formula (II) can be produced in familiar procedural steps. Also preferred fluorescent dyes are benzofurans corresponding to formula (III)

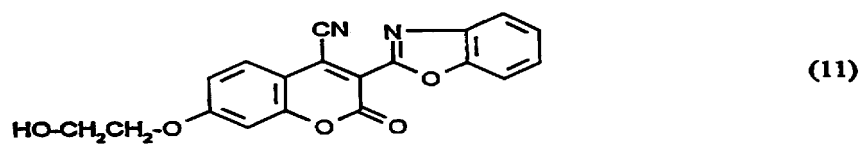
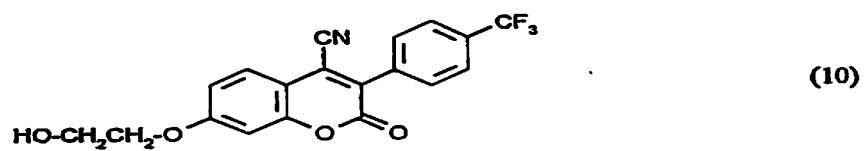
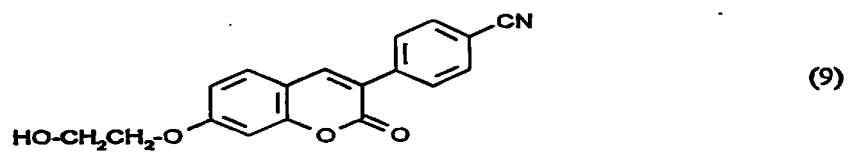
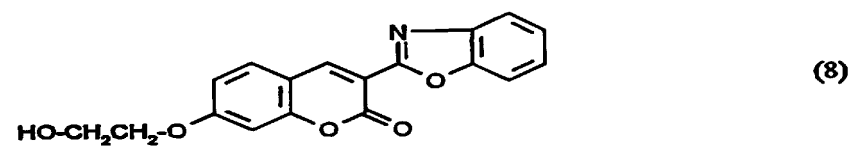
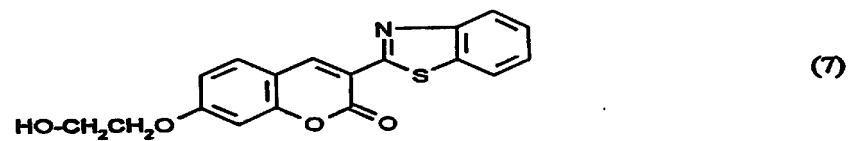
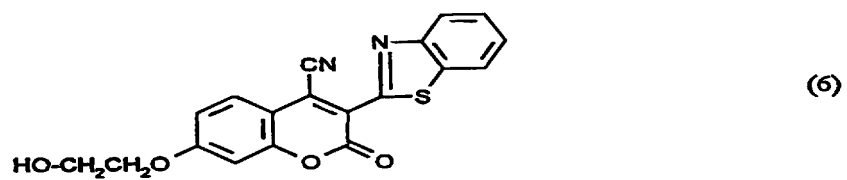


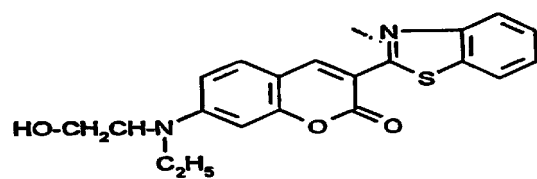
in which

X, A, D and n have the meaning above.

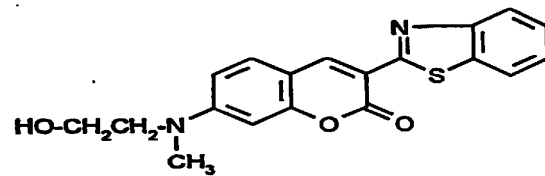
Especially preferred fluorescent dyes are, for example, those of the following formulas (1)-(19).



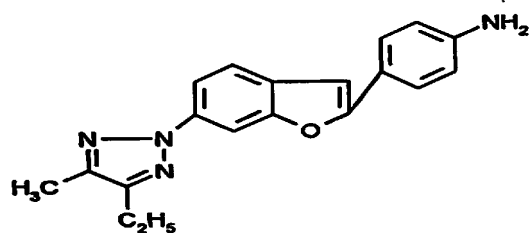




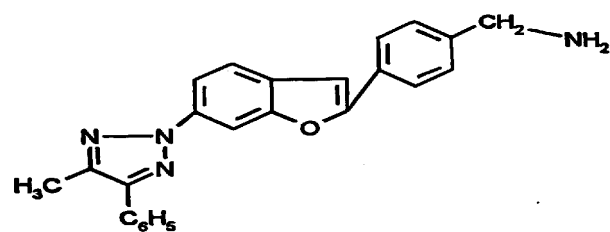
(12)



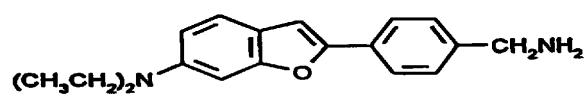
(13)



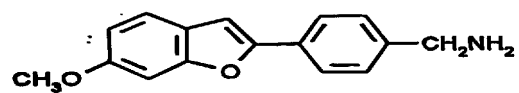
(14)



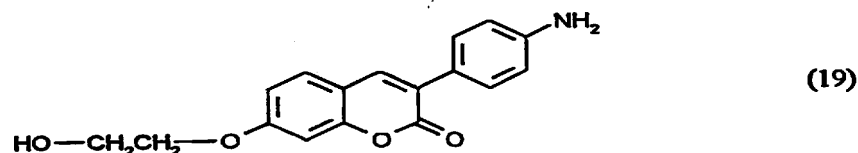
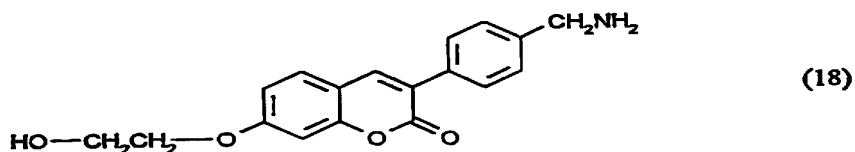
(15)



(16)



(17)



Polymers

Preferred polymers of the invention which can be obtained by polyaddition are, for example, polyurethanes.

Preferred polymers which can be obtained by polycondensation are polyamides, polyesters and polycarbonates. More preferably, they possess a mean molecular weight determined as a numerical average of M_n 500 to 5000 g/mole. The polymers of the invention are preferably made up on average of 3 to 100 monomer units, i.e., they are preferably oligomeric.

The molar percentage of the fluorescent compound in the total amount of comonomers is generally 0.5 to 33%, and especially 0.5 to 15%. For monofunctional fluorescent compounds, especially fluorescent dyes, this percentage is 1 to 5%, for bifunctional fluorescent compounds preferably 3 to 6% and for trifunctional and higher fluorescent compounds from 5 to 10%.

Fluorescent compounds can also be used as mixtures of the same or different monofunctional and/or polyfunctional compounds.

The excitation wavelength for fluorescent compounds is preferably in the UV spectrum range.

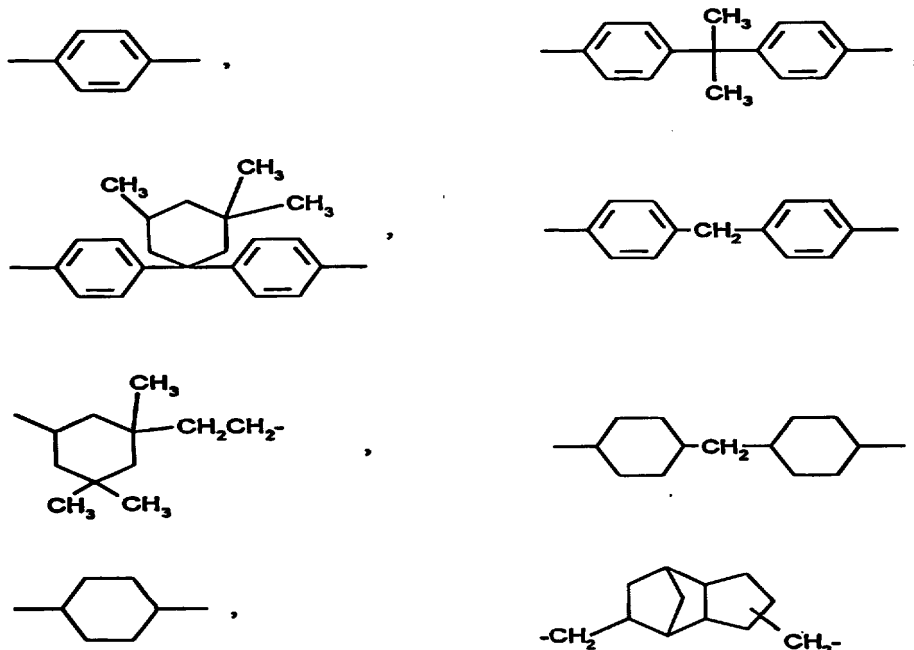
To produce the polymers of the invention, the fluorescent compounds, and especially the fluorescent dye, are reacted as a comonomer along with the other comonomers in the conventional manner.

Thus, for example, the polymer from the group of polyamides is produced by reacting a diamine with a diacid chloride or a dicarboxylic acid in the presence of the fluorescent compound, with the fluorescent compound, and particularly the fluorescent dye acting as a chain-lengthening monomer or cross-linker respectively if it bears two or more amino groups or two or more acid or acid chloride groups, or being incorporated into the polymer as a chain terminator if it bears only one amino group or acid or acid chloride group.

Preferred diamino compounds are those of formula (IV)



in which B means a bivalent aliphatic, aromatic, aromatic-aliphatic, acyclic or isocyclic radical, and particularly a radical of the formula $(\text{CH}_2)_n$, with $n = 1$ through 12,



and

R stands for hydrogen or C_1 - C_4 alkyl or C_6 - C_{10} alkyl, and particularly for hydrogen.

Preferred dicarboxylic acids or diacid chlorides correspond in form to the dicarboxylic acid chlorides of formula (V)



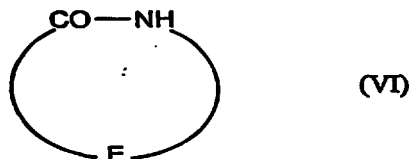
in which D has the meanings given for B but is independent thereof.

Other possible starting components for polyamides are, for example, described in Vieweg Müller, Plastics Manual, Vol. VI, Chap. 2, Carl-Hauser Verlag, Munich, 1966.

The use of diamino compounds and dicarboxylic acids or diacid chlorides in the ratio of 0.9 to 1.1 is especially preferred as is the use of fluorescent compounds, especially in

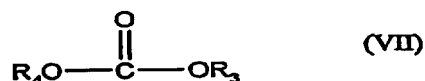
the form of a monofunctional fluorescent dye, with the functional group NH_2 being preferred. The amount of monofunctional dye is preferably selected to be 0.5 to 10 molar percent relative to the total amount of comonomer, and preferably 1 to 5 molar percent.

Amines of formula (VI)



in which E means $(\text{CH}_2)_n$, with $n = 3$ through 20, can be reacted with the fluorescent compound, particularly a monofunctional fluorescent dye, to form the fluorescence markers of the invention from the group of the polyamides.

To produce the fluorescence markers of the invention from the group of polycarbonates, a carbonate compound of the formula



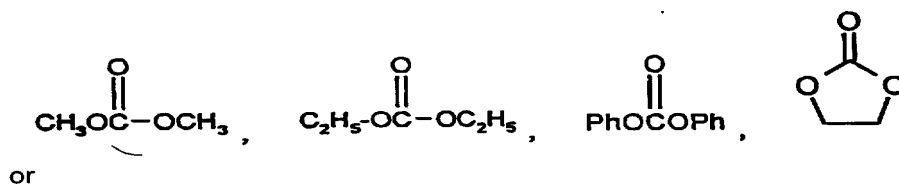
is preferably used

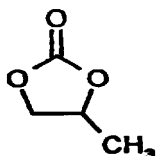
in which

R_3 and R_4 , independently of each other, mean CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 or C_6H_5 , or R_3 and R_4 together form the radical of an optionally substituted aliphatic carbon chain and mean especially $(\text{CH}_2)_n$ with $n = 3$ through 20, with a dihydroxy compound of the formula

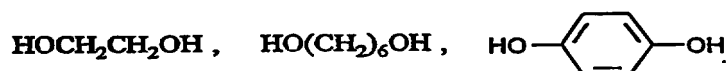
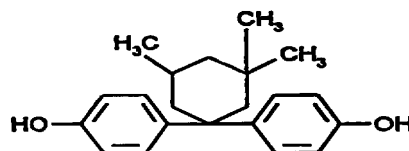
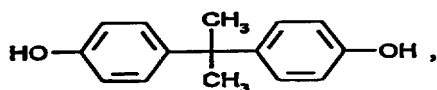


in which G can assume the meaning given for B, in the presence of the fluorescent compound, with the fluorescent compound, in particular the fluorescent dye, being able to bear 2 or more hydroxy groups or 2 or more carbonate groups and therefore functions as a chain lengthener or cross-linker, or bearing only one carbonate group and is therefore incorporated into the polymer as a chain terminator. Di- C_1 - C_4 alkyl or Di- C_6 - C_{10} diaryl carbonates are preferred, such as, for example

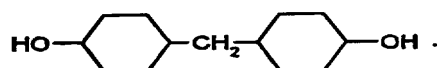




Also preferred are C₁-C₄ alkyl diols or C₆-C₁₀ diaryl diols such as, for example,



or



Other possible starting components for polycarbonates are, for example, described in Becker/Braun, Plastics Manual, Vol. 9/1, Chap. 3, Carl-Hauser Verlag, Vienna, 1992.

Carbonates and diols in the molar ratio of 0.9 to 2 are especially preferred along with the fluorescent compounds, preferably in the form of a monofunctional fluorescent dye which bears a hydroxy group as a functional group, in an amount of 1 to 15 molar percent relative to the total amount of comonomer.

Polyesters

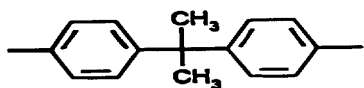
Polymeric fluorescence markers of the invention from the polyester group are, for example, preferably produced by reacting an aromatic or aliphatic dihydroxy compound with an aromatic or aliphatic dicarboxylic acid or its derivatives, especially dicarboxylic acid dichlorides, in the presence of the fluorescent compound, with the fluorescent compound, and especially the fluorescent dye, preferably bearing as a functional group a hydroxy or carboxy or derived carboxy group, especially acid chloride groups.

The fluorescent compound may also, of course, bear several, but preferably only one, of the functional groups indicated.

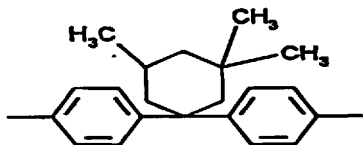
Preferred dihydroxy compounds are those of formula (IX)

HO-G'-OH (IX)

in which G' can assume the meaning given for B,
and means especially $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$



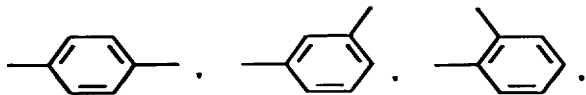
or



Preferred dicarboxylic acids or their derivatives correspond to the formula (X)

MOC-D'-COM (X)

and are those in which
M stands for OH, Cl, alkoxy or aryloxy, and
D' can assume the meanings given for B,
and means especially $-(\text{CH}_2)_6-$,



$-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, and $-(\text{CH}_2)_{11}-$.

Other starting components for polyesters are, for example, described in Becker/Braun, Plastics Manual, Vol. 3/1, Chap. 2, Carl-Hauser Verlag, Vienna, 1992.

The use of dihydroxy compounds and dicarboxylic acid compounds or their derivatives in a molar ratio of 0.9 to 1.2 is especially preferred, as is the fluorescent compound, especially in the form of a monofunctional dye, with OH or NH_2 being preferred as the functional group X. The amount of monofunctional dye is preferably selected to be 1 to 15 molar percent relative to the total amount of comonomer.

Polyurethanes

Polymeric fluorescence markers of the invention are preferably produced, for example, by reacting an aliphatic or aromatic dihydroxy compound with an aromatic or aliphatic diisocyanate compound in the presence of the fluorescent compound, with the fluorescent compound, and especially the fluorescent dye, bearing one or more hydroxy

or isocyanate groups as a functional group. The fluorescent compound preferably bears one functional group.

Preferred dihydroxy compounds correspond to the formula (IX)



in which
G' has the meaning above.

Preferred diisocyanates correspond to the formula (XI)



in which
K can assume the meaning given under B.

Other suitable dihydroxy and diisocyanate components for producing polyurethanes are, for example, described in Becker/Braun, *Plastics Manual*, Vol. 7, Chaps. 2 and 3, Carl-Hauser Verlag, Vienna, 1993.

The use of the dihydroxy compounds of formula (X) and the diisocyanate compound in a molar ratio of 0.9 to 1.1 is especially preferred, as is the use of the fluorescent compound, especially in the form of a monofunctional dye, with OH or NH₂ being preferred as the functional group X. The amount of monofunctional dye is preferably selected to be 1 to 15 molar percent relative to the total amount of comonomer.

The invention further concerns master batches consisting of or containing the polymeric fluorescence markers of the invention, preferably in an amount from 1 to 50,000 ppm, and especially from 100 to 1000 ppm.

The invention further concerns a method of making a plastic recognizable, characterized in that 0.01 to 1000 ppm of the polymer of the invention is/are added to the plastic during or after its manufacture. Preferable plastics are thermoplastics or duroplastics as described in HansJürgen Saechtling's *Manual*, chaps. 4 and 5, Carl-Hauser Verlag, Munich, Vienna, 1992..

The invention also concerns the application of the recognition method of the invention for the separation of plastics, especially plastic trash. The excitation of the fluorescent compounds incorporated in the polymer of the invention which is contained in the object to be tested, can for example be done by laser. The scattered emitted light produced is captured and recorded by a detector. This signal is used to trigger the separating function. This can be, for example, electrostatic charging and deflection in an electrical field in the case of small granulated parts or simple mechanical screening in the case of larger parts.

The object of the invention is also therefore a method for sorting plastics, especially plastic waste or plastic trash, characterized in that plastics made recognizable by the addition of the polymers of the invention are classified according to types of plastic on the basis of the fluorescent radiation emitted. The polymers of the invention, i.e., fluorescence markers, are used in amounts of 0.01 to 1000 ppm relative to the plastic to

be marked. The fluorescence marker used for marking (polymer of the invention) is preferably worked into the plastic to be marked in an amount which allows the pertinent detector to perform unequivocal recognition. The amounts required for this are usually very small and are preferably 0.01 to 1000 ppm relative to the total amount of the plastic to be marked, with the fluorescence markers preferably having a fluorescence quantum efficiency of > 0.01 , and preferably > 0.05 .

Examples

Example 1 - Polymeric fluorescence marker (polyamide)

5.8 g hexamethylene diamine (0.05 mole), 11.3 g triethylamine (0.11 mole) and 0.7 g of a dye of formula (1) (0.0019 mole) were placed into 100 ml chloroform. 9.15 g adipinic acid dichloride (0.05 mole) in 40 ml chloroform were added in drops with rapid stirring within 2 minutes. The reaction mixture heated up to 62°C. It was cooled to room temperature with stirring and the precipitate developing was siphoned off. This precipitate was washed three times each with 50 ml chloroform, petroleum ether, 1nHCl, H₂O and acetone. The residue was dried for one day at 50°C in a high vacuum. Yield 8 g, melting point: 255 to 258°C, orange. Mean molecular weight $M_n = 1500$ g/mole.

Example 2 - Polymeric fluorescence marker (polycarbonate)

32.13 g diphenylcarbonate (0.15 mole) and 22.8 g bisphenol A (0.1 mole) were heated in a water jet vacuum to 180°C within 1 hour. This temperature was maintained for 3 hours and then increased to 210°C within 2 hours. The mixture was aerated with N₂ and cooled to some extent. 1.25 g of the dye of formula (3) were then added, a water jet vacuum was applied and the mixture was heated to 240° within 2 hours. This split off phenol and diphenylcarbonate (32.7 g), yield: 23.1 g of a yellow product, melting point: 230°C. Mean molecular weight $M_n = 3000$ g/mole.

Example 3 - Polymeric fluorescence marker (polyester)

3.1 g ethylene glycol (0.05 mole), 11.3 g triethylamine (0.11 mole) and 0.69 g of a dye of formula (6) (0.0019 mole) were placed in 100 ml chloroform. 10.15 g terephthalic acid dichloride (0.05 mole) in 40 ml chloroform were added in drops with rapid stirring within 2 minutes. Preparation was as in Example 1. The yield is 10 g, melting point: 255°C, color of red product. Mean molecular weight $M_n = 2000$ g/mole.

Example 4 - Polymeric fluorescence marker (polyurethane)

83.16 g hexamethylene diisocyanate (0.495 mole) were added in drops to 45 g butandiol (0.5 mole) and 6.46 of a dye of formula (8) (0.02 mole) at a temperature rising from 50 to 190°C. The hard, tough polyadduct was ground. Yield: 120 g, melting point: 180°C, color of product: beige. Mean molecular weight $M_n = 2500$ g/mole.

Example 5 - Polymeric fluorescence marker

24.8 g decamethylene diisocyanate were added in drops to 19 g decamethylene diamine (0.11 mole) in 39 ml cresol and 1.01 g of the dye of formula (17) (0.04 mole) within 10 minutes. This produced marked heat development. The reaction mixture was kept at 218° for 5 hours and then precipitated with 1.5 l methanol. The product was washed

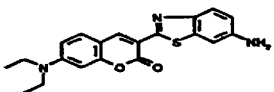
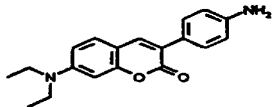
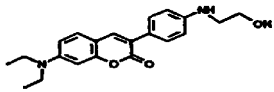
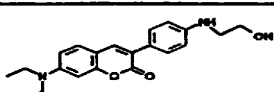
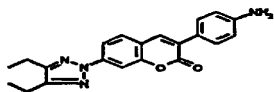
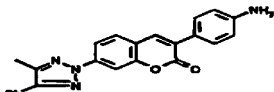
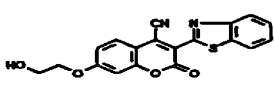
with ethanol and dried in a water jet vacuum for 15 hours at 60°C. Yield: 30 g, melting point: 200°C, color of product: beige. Mean molecular weight $M_n = 2900$ g/mole.

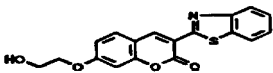
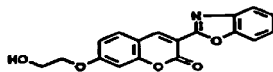
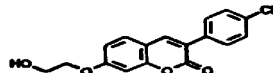
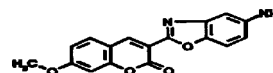
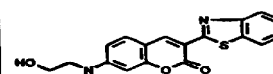
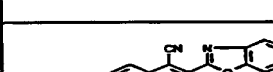
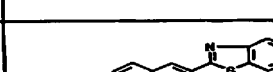
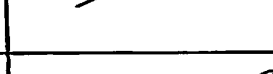
The following list contains other fluorescence markers of the invention which were produced as indicated in example 1 or example 2.

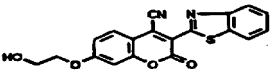
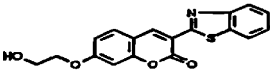
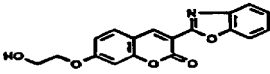
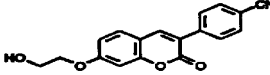
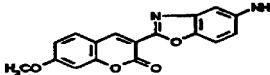
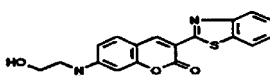
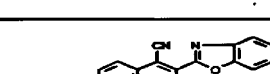
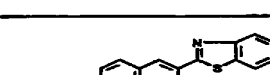
The fluorescence markers thus produced are insoluble in conventional solvents such as CH_2Cl_2 , CHCl_3 , acetone or alcohol.

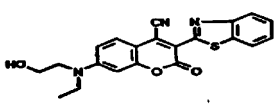
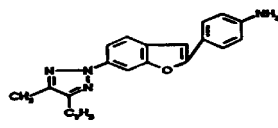
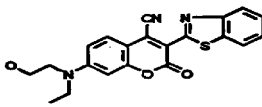
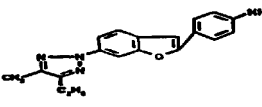
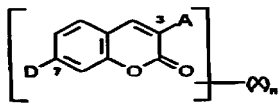
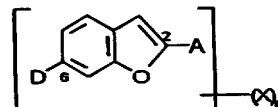
Table 1

Key: Bsp. = example
fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1 = fluorescent dye as comonomer 1
Adipinsäure-dichlorid = adipinic acid dichloride
Adipinsäure-chlorid = adipinic acid chloride

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
6		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
7		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
8		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
9		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
10		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- chlorid
11		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- chlorid
12		Bisphenol A	Diphenylcarbonat

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
13		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
14		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
15		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
16		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
17		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
18		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
19		Bisphenol A	Diphenylcarbonat
20		Bisphenol A	Diphenylcarbonat

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
21		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
22		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
23		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
24		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
25		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure dichlorid
26		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure dichlorid
27		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
28		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid

Bsp.	fluoreszierender Farbstoff als Comonomer 1	Comonomer 2	Comonomer 3
29		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
30		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
31		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
32		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
33		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid
34		Hexamethylen- diamin	Adipinsäure- dichlorid

Examples of use

Master batch 1

2998.5 g of a polyamide 6 granulate (distortion temperature 180°) were dried in a water jet vacuum. 1.5 g of the fluorescence marker from example 8 was spun as a dispersion in isopropanol onto the plastic granulate and the solvent was evaporated off under a

water jet vacuum. The granulate was transferred in the extruder at 240°C into the corresponding master batch with a proportion of 500 ppm fluorescence marker.

Use 1

Master batch 1 was mixed with polyamide in a 1:2 ratio and extruded to form molded articles. The proportion of fluorescence marker from example 8 was 50 ppm.

Master batch 2

2998.5 g of a polycarbonate (from bisphenol A and phosgene) were dried at 80°C in a water jet vacuum. 1.5 g of fluorescence marker from example 17 were worked into the polycarbonate as described under master batch 1 and transferred at 280°C into the corresponding master batch 2 with a content of 500 ppm of the fluorescence marker from example 17.

Use 2

Master batch 2 was mixed with the polycarbonate described above in a 1:10 ratio and extruded to form molded articles. The proportion of fluorescence marker from example 17 in the marked polycarbonate turned out to be 50 ppm.

Master batch 3

2998.5 g of a low-density polyethylene (density = 0.92 g/cm³) were spun with 1.5 g of the fluorescence marker from example 6 as a dispersion in isopropanol onto the plastic granulate and the solvent was evaporated off under a water jet vacuum. The coated granulate particles have a concentration of 500 ppm oligomer dye.

Use 3

Master batch 3 was mixed with low-density polyethylene in a 1:10 ratio and extruded at 200°C to form molded articles. The concentration of fluorescence marker from example 8 was 50 ppm.

Master batch 4

2998.5 g of a polymethyl methacrylate (density: 1.19 g/cm³) were dried in a water jet vacuum at 80°C. 1.5 g of the fluorescence marker from example 17 was spun as a dispersion in isopropanol onto the plastic granulate and the solvent was evaporated off under a water jet vacuum. The coated granulate particles have a concentration of 500 ppm of the fluorescence marker.

Use 4

Master batch 4 was mixed with the polymethyl methacrylate from master batch 4 in a 1:10 ratio and extruded at 240°C to form molded articles. The concentration of fluorescence marker was 50 ppm.

Master batch 5

2998.5 g of a polyethylene terephthalate (from ethylene glycol and terephthalic acid, density = 1.33 g/cm³) were dried at 110°C in a water jet vacuum. 1.5 g of fluorescence marker (from example 18) was spun as a dispersion in isopropanol onto the plastic granulate and the solvent was evaporated off under a water jet vacuum. The granulate was compounded at 280°C and transferred into the master batch with a proportion of 500 ppm fluorescence marker.

Use 5

Master batch 5 was mixed with polyethylene terephthalate (density = 1.33 g/cm³) in a 1:10 ratio and extruded at 280°C to form molded articles. The concentration of fluorescence marker was 50 ppm.

Master batch 6

2998.5 g of a polyvinyl chloride (density = 1.37 g/cm³) were spun with 1.5 g of the fluorescence marker from example 26 as a dispersion in isopropanol onto the plastic granulate and the solvent was evaporated off under a water jet vacuum. The coated granulate particles have a concentration of 500 ppm fluorescence marker.

Use 6

Master batch 6 was mixed with polyvinyl chloride (density = 1.37 g/cm³) in a 1:10 ratio and extruded at 200 °C to form molded articles. The concentration of fluorescence marker was 50 ppm.

Fluorescence examinations

The oligomeric dyes of the invention can be used for marking plastics. In this way it is possible to produce a recognition pattern that is identified by different fluorescence characteristics by combining different dyes. The fluorescence measurements were performed with an Edinburgh FL/FS-900 spectrometer.

Molded articles from use	Excitation in nm	Emission in nm
1	411	465
2	374	417
3	398	454
4	370	412

Claims

1. Polymers obtainable by polycondensation or polyaddition which contain as a comonomer a compound that fluoresces in a visible region of the spectrum at wavelengths of 400 to 660 nm.

2. Polymers according to claim 1, characterized in that the fluorescent compound corresponds to a fluorescent dye of the formula



in which

Fb means a fluorescent dye radical,

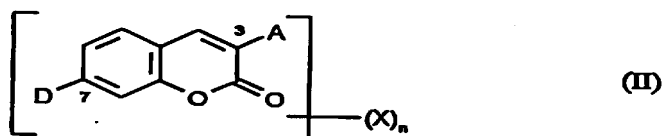
X means a functional radical capable of condensation or addition selected from the group: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$, $-\text{NCO}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}^2$, $-\text{OCO}_2\text{R}^2$, $-\text{OCONNHR}^2$ or CO_2R^2 , in which R^1 and R^2 mean, independently of one another, optionally substituted C_1 - C_8 alkyl, C_4 - C_8 cycloalkyl or C_6 - C_{10} aryl, especially unsubstituted alkyl or phenyl, and particularly C_1 - C_4 alkyl such as methyl or ethyl, and

n stands for a number from 1 to 6, with X possibly being the same or different if n is greater than 1 and the emission maximum of the fluorescent dye of formula (I) is at 400 to 660 nm, preferably at 400 to 550 nm.

3. Polymers according to claim 2, characterized in that n stands for 1 or 2, and especially for 1.

4. Polymers according to claim 1, characterized in that a fluorescent dye from the group of coumarins, benzofurans, perylenes, benzantrones, anthrapyrimidines or anthrapyridones is used as fluorescent compounds [sic].

5. Polymers according to claim 1, characterized in that, as a fluorescent compound, a fluorescent coumarin dye of formula (II) is used



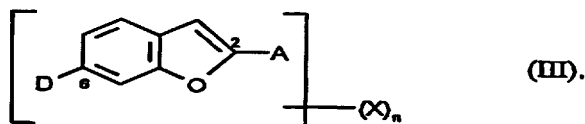
in which

X and n have the meaning given in claim 1, and

A stands for an aromatic radical optionally substituted by X, especially a C_6 - C_{10} -aryl radical, or a heterocyclic radical, and

D stands for a dialkylamino optionally substituted by X, an N-substituted heterocycle or alkoxy.

Polymers according to claim 1, characterized in that, as the fluorescent compound, a benzofuran dye of formula (III) is used



in which

X and n have the meaning given in claim 1, and

A stands for an aromatic radical optionally substituted by X, especially a C₆-C₁₀-aryl radical, or a heterocyclic radical, and

D stands for an optionally substituted dialkylamino, an N-substituted heterocycle or alkoxy.

7. Polymers according to claim 1, characterized in that they are from the group of polyamides, polyesters, polycarbonates or polyurethanes.
8. Polymers according to claim 1, characterized in that they possess a mean molecular weight of M_n 500 to 5000 determined as a numerical mean.
9. Master batches consisting of, or containing, the polymer according to claim 1.
10. Method for making a plastic recognizable, characterized in that 0.01 to 1000 ppm of the polymer are added to the plastic during or after its manufacture.
11. Method for sorting plastic waste or plastic trash, characterized in that the plastic made recognizable by the addition of a polymer according to claim 1 is classified by type of plastic on the basis of the fluorescence radiation emitted.